

⑫ 公開特許公報(A) 平2-32358

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月2日

G 03 G 5/06
// C 07 D 335/10
C 09 B 23/00

3 1 5 D

6906-2H

J

8217-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-180273

⑰ 出 願 昭63(1988)7月21日

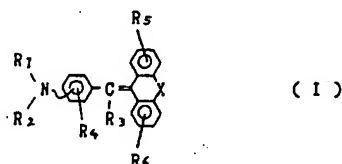
⑱ 発 明 者 鈴木 幸一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 菊地 憲裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 滝口 隆雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 松本 正和 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 狩野 有

明 細 書

1. 発明の名称 電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に感光層を積層した電子写真感光体において、感光層が下記一般式(I)で示す化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。



式中、R₁ および R₂ は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、同一であっても異なってもよい。

R₃ は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または-SR₇基(R₇はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。

R₄、R₅ および R₆ は水素原子、置換基を有

してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子または-SR₇基を示し、同一であっても異なってもよい。

但し、R₁、R₂ が置換基を有する場合の置換基または R₃、R₄、R₅、R₆ のうち少なくとも1つは-SR₇基であり、また-SR₇基が2つ以上の場合、R₇は同一でなくてよい。

Xはエチレン基、ビニレン基、酸素原子、アミノ基(=N-R₈)または硫黄原子を示し、R₈はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を含有する電子写真感光体に関する。

[従来の技術]

従来、電子写真感光体で用いる光導電材料として、ポリビニルカルバゾールをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されてきたが、こ

BEST AVAILABLE COPY

これらのポリマーは、無機系光導電材料に比べ成膜性、軽量性などの点で優れているにもかかわらず今日までその実用化が困難であったのは、未だ十分な成膜性が得られておらず、また感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に比べ劣っているためであった。

また米国特許第4150987号明細書などに開示のヒドラゾン化合物、米国特許第3837851号明細書などに記載のトリアリールピラゾリン化合物、特開昭51-94828号公報、特開昭51-94829号公報などに記載の9-スチリルアントラセン化合物などの低分子の有機光導電体が提案されている。このような低分子の有機光導電体は、使用するバインダーを適当に選択することによって有機光導電性ポリマーの分野で問題となっていた成膜性の欠点を解消できるようになったが、感度の点で十分なものとは言えない。

このようなことから、近年、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案された。この積層構造体を感光層とした電子写

真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できるようになった。

このような電子写真感光体は、例えば特開昭58-198043号公報、特開昭54-110837号公報、特開昭55-161247号公報などに開示されているアゾ化合物とスチリル化合物を積層したものなどがある。

しかし、従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真感光体では、感度、特性が必ずしも十分でなく、また繰り返し帯電および露光を行なった際には明部電位と暗部電位の変動が大きく改善すべき点がある。

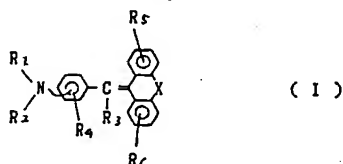
[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、前述の欠点または不利を解消した電子写真感光体を提供すること、新規な有機光導電体を提供すること、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

[課題を解決する手段、作用]

本発明は、導電性支持体上に感光層を積層した

電子写真感光体において、感光層が下記一般式(I)で示す化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体から構成される。



式中、 R_1 および R_2 は置換基を有してもよいアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、同一であっても異なってもよい。

R_3 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または $-SR_7$ 基 (R_7 はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す)。

R_4 、 R_5 および R_6 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子または $-SR_7$ 基を示し、同一であっても異なってもよい。

但し、 R_1 、 R_2 が置換基を有する場合の置換基または R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 のうち少なくとも

も1つは $-SR_7$ 基であり、また $-SR_7$ 基が2つ以上の場合、 R_7 は同一でなくてよい。

X はエチレン基、ビニレン基、酸素原子、アミノ基 ($=N-R_8$) または硫黄原子を示し、 R_8 はアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。

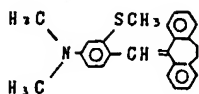
具体的には、 R_1 、 R_2 において、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチルなどの基、アリール基としてはフェニル、ナフチルなどの基、アラルキル基としてはベンジル、ナフチルメチルなどの基が挙げられ、さらに、上記基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基など、また R_7 については、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル、ベンジル、ナフチルメチルなどの基が挙げられる。

R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 の場合についても、具体的には R_1 と同様な基が挙げられる。

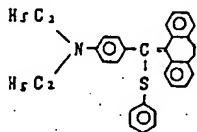
また、R₈ の場合、具体的には R₇ と同様な基が挙げられる。

以下に一般式 (I) で示す化合物について代表例を列挙する。

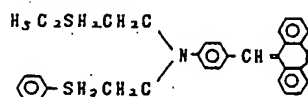
化合物例 (1)



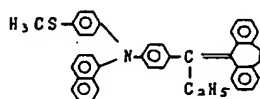
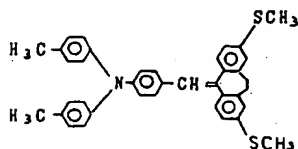
化合物例 (2)



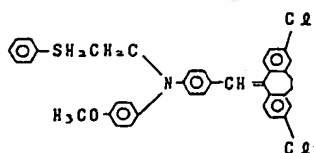
化合物例 (3)



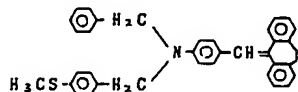
化合物例 (4)



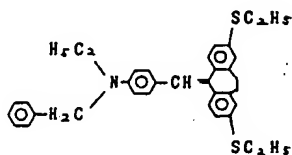
化合物例 (10)



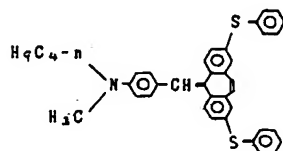
化合物例 (11)



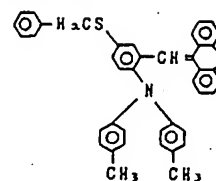
化合物例 (12)



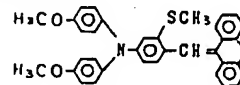
化合物例 (13)



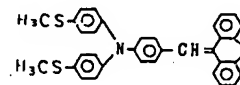
化合物例 (5)



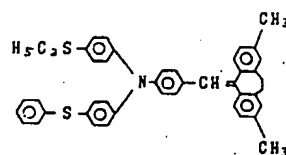
化合物例 (6)



化合物例 (7)

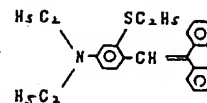


化合物例 (8)

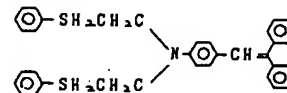


化合物例 (9)

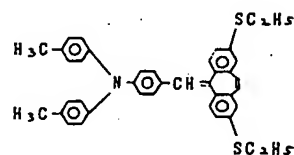
化合物例 (14)



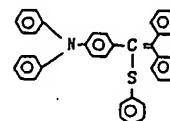
化合物例 (15)



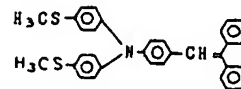
化合物例 (16)



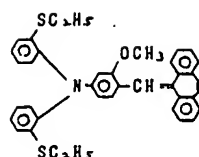
化合物例 (17)



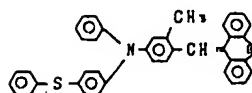
化合物例 (18)



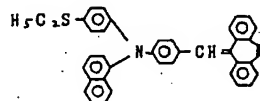
化合物例(19)



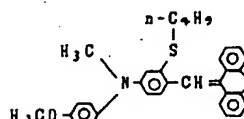
化合物例(20)



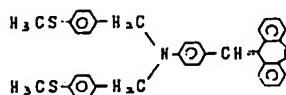
化合物例(21)



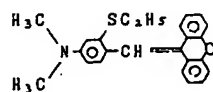
化合物例(22)



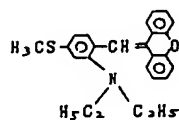
化合物例(23)



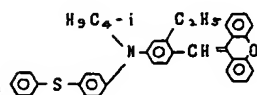
化合物例(28)



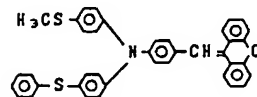
化合物例(29)



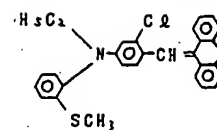
化合物例(30)



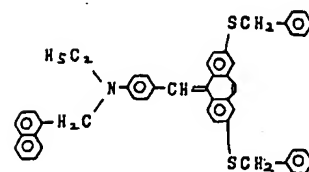
化合物例(31)



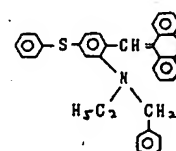
化合物例(32)



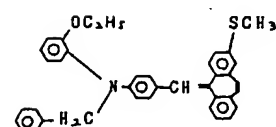
化合物例(24)



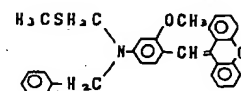
化合物例(25)



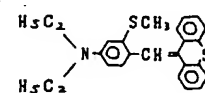
化合物例(26)



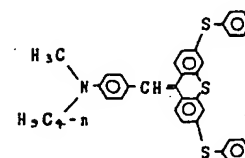
化合物例(27)



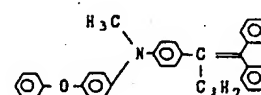
化合物例(33)



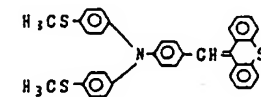
化合物例(34)



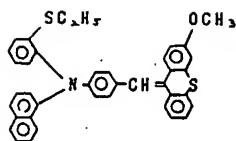
化合物例(35)



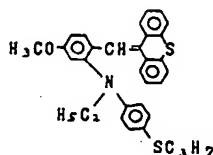
化合物例(36)



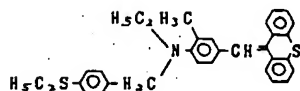
化合物例(37)



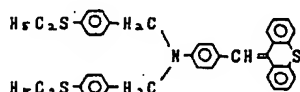
化合物例 (38)



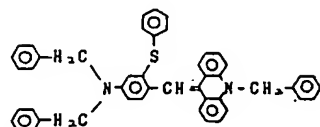
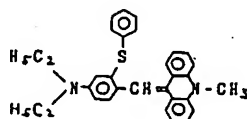
化合物例 (39)



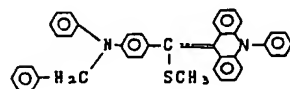
化合物例 (40)



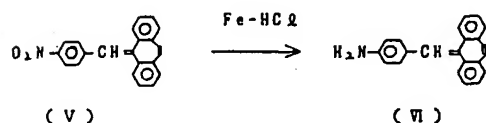
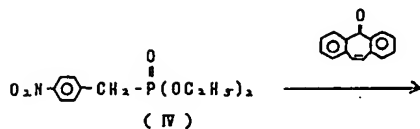
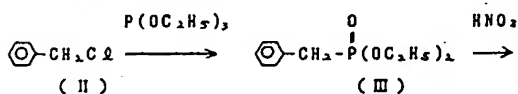
化合物例 (41)



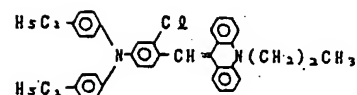
化合物例 (47)



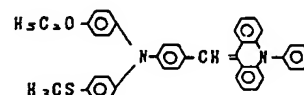
合成例 (化合物例 (18) の合成)



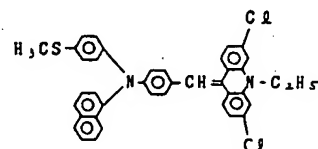
化合物例 (42)



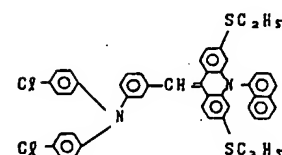
化合物例 (43)



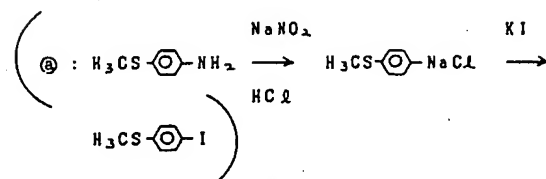
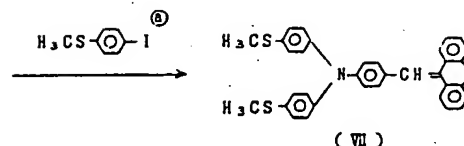
化合物例 (44)



化合物例 (45)



化合物例 (46)



上式ベンジルクロライド (II) から Wittig 試薬 (III) にし、ニトロ化 (IV) した後、ジベンゾスベレノンと反応させ、ニトロ体 (V) とし、さらに還元してアミノ体 (VI) を得た。

これと 4-(メチルメルカプト)アニリンでウルマン反応を行ない、目的化合物 (VII) を得た。

収率 17.1% 融点 129.2℃

元素分析 C₁₈ H₁₉ N S₂

Mw: 539.76

測定値 (%) 理論値 (%)

C 80.17 80.11

H	5.51	5.42
N	2.52	2.60
S	11.80	11.88

なお、合成例以外の化合物についても、一般に同様な手法で合成される。

本発明の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質に前記一般式(I)で示す化合物を用いる。

本発明における電荷輸送層は前記一般式(I)で示す化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解させた溶液を塗布し、乾燥させることにより形成させることが好ましい。

ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート、ポリスルホン、ポリアミド、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいは共重合体、例えばスチレン-ビタジエンコポリマー、ス

好ましい範囲は10~30 μ mである。

このような電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用する結着剤の種類によって異なり、または電荷発生層や下述の下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。

具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、エチレンジオキサン、エチレンジオキサンモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーテ

ィング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥ののち、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、一般的には30~200℃の温度で5分~2時間の範囲で静止または送風下で行なうことが好ましい。

この結着剤と前記特定の電荷輸送物質との配合割合は、結着剤100重量部当り電荷輸送物質を10~500重量部とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受けとるとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。

この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には5~40 μ mであるが、

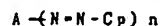
本発明における電荷輸送層には種々の添加剤を含有させて用いることもできる。例えば、ジフェニル、四メチルフェニル、ジブチルフタレートなどの可塑剤、シリコンオイル、グラフト型シリコンポリマー、各種フルオロカーボン類などの表面潤滑剤、ジシアノビニル化合物、カルバゾール誘導体などの電位安定剤、 β -カロチン、Ni錯体、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタンなどの酸化防止剤などを挙げることができる。

本発明における電荷発生層は、セレン、セレン

ーテルル、アモルファスシリコンなどの無機の電荷発生物質、ピリリウム系染料、チアピリリウム系染料、アズレニウム系染料、チアシアエン系染料、キノシアニン系染料などのカチオン染料、スクバリリウム塩系染料、フタロシアニン系染料、アントアントロン系染料、ジベンズピレンキノ系染料、ピラントロン系染料などの多環キノ系染料、インジゴ系染料、キナクリドン系染料、アゾ染料などの有機の電荷発生物質から選ばれた材料を単独ないしは組合せて用い、蒸着層あるいは塗布層として用いることができる。

上記電荷発生物質のうち、特にアゾ染料は多岐にわたっているが、特に効果の高いアゾ染料の代表的構造例を次に説明する。

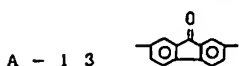
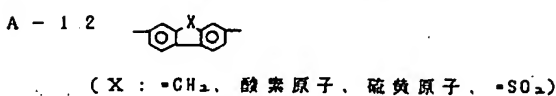
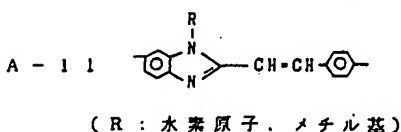
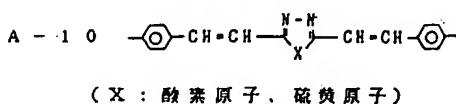
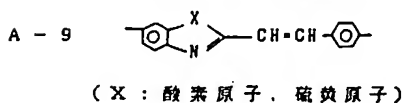
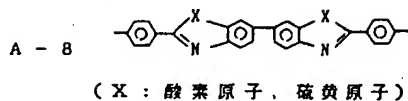
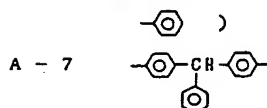
アゾ染料の一般式として下記のように中心骨格をA、カブラー部分をCpとして示し、ここでnは1または2とし、具体例を挙げる。



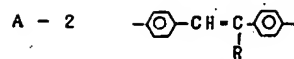
Aの具体例としては、



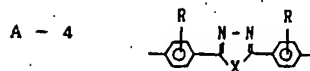
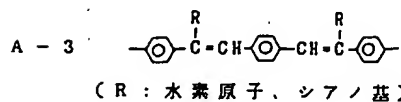
原子など、R₃:水素原子、メチル基、



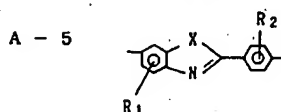
(R: 水素原子、塩素原子、メトキシ基)



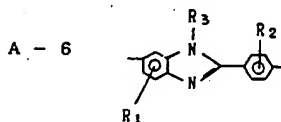
(R: 水素原子、シアノ基)



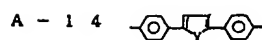
(X: 酸素原子、硫黄原子 R: 水素原子、メチル基、塩素原子)



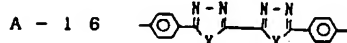
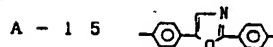
(X: 酸素原子、硫黄原子 R₁, R₂: 水素原子、メチル基、塩素原子)



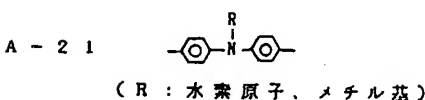
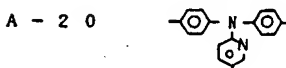
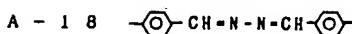
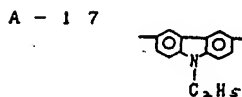
(R₁, R₂: 水素原子、メチル基、塩素原子)



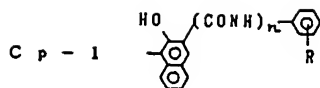
(X: 酸素原子、硫黄原子)



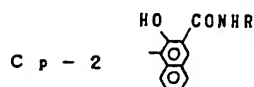
(X: 酸素原子、硫黄原子)



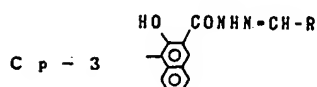
またCpの具体例としては、



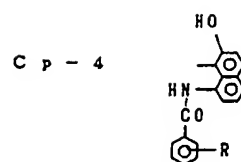
(R : 水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基など
n : 1 または 2)



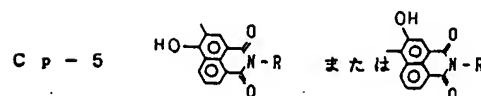
(R : メチル基、エチル基、プロピル基など)



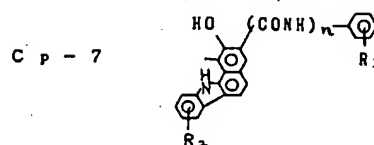
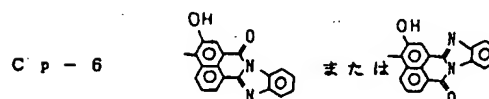
[R : アルキル基、 (R' : 水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基など)]



(R : 水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基など)



(R : アルキル基、アリール基など)



(R₁、R₂ : 水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基など n : 1 または 2)

などが挙げられる。

これら中心骨格 A およびカプラー C p は適宜組合せにより電荷発生物質となる顔料を形成する。

電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを支持体の上に塗工することによって形成でき、また、真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって形成できる。

上記結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニリアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。

好ましくはポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノール A とフタル酸の重縮合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%以

下、好ましくは40重量%以下が過している。

塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法

、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥ののち、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、一般的には30～200℃の温度で5分～2時間の範囲で静止または送風下で行なうことが好ましい。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、できる限り多くの前記有機光導電体を含有し、かつ、発生した電荷キャリアの寿命内にキャリアを電荷輸送層へ注入するために薄膜層、例えば5μm以下、好ましくは0.01～1μmの膜厚をもつ薄膜層とすることが望ましい。

このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合や捕獲(トラップ)により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに起因している。

このような電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する支持体の上に設けられる。導電層を有する支持体としては、支

持体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができる。その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウム-酸化スズ合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど)、導電性粒子(例えばアルミニウム粉末、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、カーボンブラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチックまたは前記導電性支持体の上に被覆した支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した支持体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電層と感光層の間にバリアー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。

下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、

ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は0.1～5μm、好ましくは0.5～3μmが適当である。

導電性支持体、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合において、本発明における電荷輸送化合物は正孔輸送性であるので、電荷輸送層表面を負に帯電する必要がある。帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ、未露光部との間に静電コントラストが生じる。

現像時には、正荷電性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のジスアゾ顔料あるいは米国特許第3554745号明細書、同第3567438号明細書、同3586500号

明細書などに開示のビリリウム染料、チアビリリウム染料、セレンナビリリウム染料、ベンゾビリリウム染料、ベンゾチアビリリウム染料、ナフトビリリウム染料、ナフトチアビリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では、米国特許第3684502号明細書などに開示のビリリウム染料とアルキリデンジアリール部分をもつ電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。この共晶錯体は、例えば4-[4-ビス(2-クロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ジフェニルチアビリリウムパークロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤、例えばジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロルエタン、1,2-ジクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、クロルベンゼン、ブロモベンゼン、1,2-ジクロルベンゼンなどに溶解した後、これに非極性溶剤、例えばヘキ

サン、オクタン、デカン、2, 2, 4-トリメチルベンゼン、リグロインなどを加えることによって粒子状共晶鎖体として得られる。

この具体例における電子写真感光体には、スチレン-ブタジエンコポリマー、シリコーン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結着剤として含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明の電子写真感光体は、高感度であり、また繰り返し帯電および露光を行なった時の明部電位と暗部電位の変動が小さい利点を有している。

し、暗所で1秒間保持した後、照度20ルクスで露光し、帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_0)と1秒間暗減衰させた時の電位(V_1)を1/2に減衰するに必要な露光量($E_{1/2}$)を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した電子写真感光体をキャノン製PPC複写機NP-3525の感光ドラム用シリンダーに貼り付けて、同機で5,000枚複写を行ない、初期と5,000枚複写後の明部電位(V_L)および暗部電位(V_D)の変動を測定した。

なお、初期の V_D と V_L は各々-700V、-200Vとなるように設定した。

	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{us, sec}$)
--	--------------	--------------	--------------------------------------

実施例1 -690 -685 1.4

初 期(V) 5千枚耐久後(V)

実施例1 V_D -700 -695

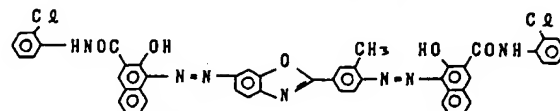
V_L -200 -220

実施例2 ~ 14

[実施例]

実施例1

下記構造式で示すジスアゾ顔料5gをブチラール樹脂(ブチラール化度63モル%)2gをスクロヘキサノン100mlに溶解した液と共にサンドミルで24時間分散し、塗工液を調製した。

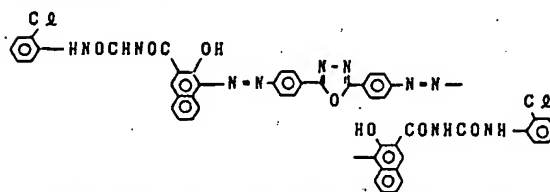


この塗工液をアルミシート上に乾燥膜厚が0.2 μm となるようにマイヤーバーで塗布し、電荷発生層を形成した。

次に、電荷輸送物質として化合物例(7)を10gとポリカーボネート(平均分子量2万)を10gをクロロベンゼン70gに溶解し、この液を先の電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚が20 μm の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。

こうして作成した電子写真感光体を川口電機製静電複写紙試験装置Model-SP-428を用いてスタック方式で-5KVでコロナ帯電

この各実施例においては、実施例1で用いた電荷輸送化合物例(7)に代え、化合物例(1)、(4)、(14)、(18)、(21)、(27)、(29)、(31)、(33)、(38)、(40)、(44)、(47)を用い、かつ、電荷発生物質として下記構造式の顔料を用い、他の条件は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。



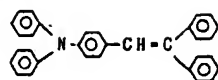
各感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。結果を後記する。

比較例1~3

比較のため、下記構造の化合物を電荷輸送物質として用い、他は実施例2と同様な方法によって電子写真感光体を作成し、同様に電子写真特性を測定した。結果を後記する。

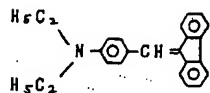
比較化合物例(1)

(特開昭58-198043号公報)



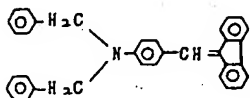
比較化合物例(2)

(特開昭54-110837号公報)



比較化合物例(3)

(特開昭55-161247号公報)



実施例	化合物例	V_0 (-V)	V_1 (-V)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{ux, sec}$)
2	(1)	695	690	1.8
3	(4)	695	690	1.2
4	(14)	690	680	1.8
5	(18)	700	690	1.0

4	700	200	680	220
5	700	200	690	205
6	700	200	675	230
7	700	200	695	210
8	700	200	670	225
9	700	200	680	220
10	700	200	685	205
11	700	200	675	215
12	700	200	690	210
13	700	200	690	220
14	700	200	670	210

比較例	初期		5千枚耐久後	
	V_D (-V)	V_L (-V)	V_D (-V)	V_L (-V)
1	700	200	685	260
2	700	200	640	285
3	700	200	660	300

上記の結果から、本発明の電子写真感光体は、一般式(I)で示す化合物を用いたことにより、

6	(21)	690	675	1.5
7	(27)	685	670	1.0
8	(29)	690	675	2.9
9	(31)	690	670	2.7
10	(33)	680	670	2.0
11	(38)	685	670	2.6
12	(40)	695	675	1.7
13	(44)	695	690	2.8
14	(47)	690	685	2.3

比較例	比較 化合物例	V_0 (-V)	V_1 (-V)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{ux, sec}$)
1	(1)	690	680	3.4
2	(2)	695	685	4.7
3	(3)	695	670	4.3

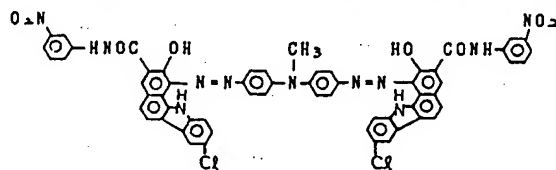
実施例	初期		5千枚耐久後	
	V_D (-V)	V_L (-V)	V_D (-V)	V_L (-V)
2	700	200	690	215
3	700	200	695	205

比較例の電子写真感光体に比べて感度が向上しており、また繰り返し使用による電位変動が著しく少なく、安定性において特に優れている。

実施例15

アルミニウムシリンダー上にカゼインのアンモニア水溶液(カゼイン1.2g、28%アンモニア水1g、水2.2.2ml)をブレードコーティング法で塗布し、乾燥膜厚1 μm の下引層を形成した。

次に、下記構造式で示す電荷発生物質10g、



ブチラール樹脂(ブチラール化度63モル%)を5gとシクロヘキサノン2.00gをボールミル分散機で48時間分散を行なった。この分散液を先に形成した下引層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥膜厚0.15 μm の電荷発生層を形成した。

次に、化合物例(16)を10g、ポリメチルメタクリレート(平均分子量5万)10gをクロロベンゼン70gに溶解し、先に形成した電荷発生層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥膜厚19 μ mの電荷輸送層を形成した。

こうして作成した電子写真感光体に-5KVのコロナ放電を行なった。この時の表面電位を測定した(初期電位 V_0)。さらに、この感光体を1秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した。

感度は、暗減衰した後の電位 V_1 を1/2に減衰するのに必要な露光量($E1/2$ 、マイクロジュール/ cm^2)を測定することで評価した。

この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元系半導体レーザー(出力:5mw、発振波長780nm)を用いた。結果を示す。

$$V_0: -695V \quad V_1: -685V$$

$$E1/2: 1.3 \text{ マイクロジュール}/\text{cm}^2$$

次に、同上の半導体レーザーを備えた反転現像方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター(キヤノン製、LBP-CX)

)のトルエン(50重量部)-ジオキサン(50重量部)溶液100mlに混合し、ボールミルで6時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が15 μ mとなるようにマイヤーバーでアルミニウムシート上に塗布した。

こうして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を示す。

$$V_0: -700V \quad V_1: -695V$$

$$E1/2: 1.5 \text{ lux, sec}$$

初期

$$V_D: -695V \quad V_L: -85V$$

5千枚耐久後

$$V_D: -690V \quad V_L: -95V$$

実施例17

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリウムパークロレート3gとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニルカーボネート)3gをジクロルメタン200mlに十分に溶解した後、トルエン100mlを

に上記感光体をLBP-CXの感光体に置き代えてセットし、実際の画像形成テストを行なった。

条件は、一次帯電後の表面電位:-700V、像露光後の表面電位:-150V(露光量2.0マイクロジュール/ cm^2)、転写電位:+700V、現像剤極性:負極性、プロセススピード:50mm/sec、現像条件(現像バイアス):-450V、像露光スキャン方式:イメージスキャン、一次帯電前露光:50lux, secの赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号および画像信号に従ってラインスキャンして行なったが、文字、画像共に良好なプリントが得られた。さらに、連続3,000枚の画出しを行なったところ、初期から3,000枚まで安定した良好なプリントが得られた。

実施例16

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリウムパークロレート3gと化合物例(11)を5gをポリエステル(ポリエステルアドヒーズ49000、デュボン社製

に加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を遠心した後、ジクロルメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液にn-ヘキサン100mlを加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体5gをポリビニルブチラール2gを含有するメタノール溶液95mlに加え、6時間ボールミル分散機で分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板の上に乾燥後の膜厚が0.4 μ mとなるようにマイヤーバーで塗布して電荷発生層を形成した。

次いで、電荷発生層の上に化合物例(36)を用いる他は実施例1と全く同様にして電荷輸送層の被覆層を形成した。

こうして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法により測定した。結果を示す。

$$V_0: -700V \quad V_1: -680V$$

$$E1/2: 2.3 \text{ lux, sec}$$

初期

$$V_D: -695V \quad V_L: -105V$$

5千枚耐久後

$V_D : -680V$ $V_L : -120V$

実施例18

アルミ板上にカゼインのアンモニア水溶液（前出）をマイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚が $1\mu m$ の下引層を形成した。この上に実施例5の電荷輸送層および電荷発生層を順次積層し、層構成を相違する他は実施例5と全く同様にして電子写真感光体を作成し、実施例5と同様に帯電特性を測定した。但し、帯電極性を+とした。結果を示す。

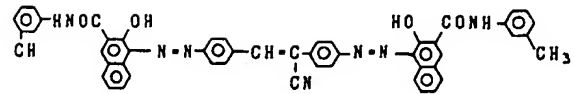
$V_0 : +695V$ $V_1 : +690V$

$E1/2 : 1.3 lux, sec$

実施例19

アルミ板上に可溶性ナイロン（6-66-610-12四元ナイロン共重合体）の5%メタノール溶液を塗布し、乾燥膜厚が $0.5\mu m$ の下引層を形成した。

次に、下記構造式の顔料5gをテトラヒドロフラン95ml中にサンドミル分散機で20時間分散した。



次いで化合物例(2.0)を5gとビスフェノールZ型ポリカーボネート（粘度平均分子量3万）10gをクロロベンゼン30mlに溶かした液を先に調製した分散液に加え、サンドミルでさらに2時間分散した。この分散液を先に形成した下引層上に乾燥後の膜厚が $20\mu m$ となるようにマイヤーバーで塗布し、乾燥した。

こうして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を示す。

$V_0 : -685V$ $V_1 : -665V$

$E1/2 : 2.3 lux, sec$

[発明の効果]

本発明の特定のスルフィド化合物を含有する電子写真感光体は、高感度であり、また繰り返し帯電露光による連続画像形成に際して明部電位と暗部電位の変動が小さいため、特に耐久性に優れた

電子写真感光体である。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 狩野 有

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.